

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-079600

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
B32B 27/30
C08J 7/04
C09D 4/02
C09D 5/00
C09D183/07
G02B 1/11
// C08L101:00

(21)Application number : 2000-268173

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIKI
OKUBO TORU
OHATA KOICHI

(54) ANTI-REFLECTION LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anti-reflection laminate which shows a low refractive index, excellent physical properties such as hardness, anti-flaw resistance and adhesion to a base material and is manufactured at a low cost in good productivity.

SOLUTION: An anti-reflection laminate comprises a base material such as glass, a plastic or the like and a film of a low refractive index composition having a nano-porous structure formed at least on one surface of the base material wherein a haze value of the film of the low refractive index composition is not more than 1% and shows 10 point average roughness Rz in a small region of 4 μ m square of not more than 100 nm and a mathematical average roughness Ra of 2 to 10 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the acid-resisting layered product by which the low refractive-index constituent coat which has nano porous structure was formed at least in one side of base materials, such as glass and plastics, Hayes of said low refractive-index constituent coat is 1% or less, the ten-point average of roughness height Rz in the minute field of 5 micrometer around is 100nm or less, and arithmetic mean granularity Ra Acid-resisting layered product characterized by being 2-10nm.

[Claim 2] The acid-resisting layered product according to claim 1 characterized by said low refractive-index constituent coat using as a principal component the inorganic ultrafine particle whose mean diameter is 5-100nm, and the acrylic compound which has at least three or more pieces for the unsaturated bond in which polymerizations, such as a vinyl group, an acryloyl radical, and a methacryloyl radical, are possible in a molecule.

[Claim 3] Said low refractive-index constituent coat further for the component of said low refractive-index constituent coat according to claim 2 A general formula (A) $R^x Si(OR)^4 - X$ (R: -- an alkyl group and an R':end -- a vinyl group --) It is the acid-resisting layered product according to claim 1 characterized by coming to contain the organic silicon compound expressed with the number of permutations of $0 < x < 4$, and its hydrolyzate, as for the functional group which has the unsaturated bond in which polymerizations, such as an acryloyl radical and a methacryloyl radical, are possible, and x.

[Claim 4] An acid-resisting layered product given in claim 1 characterized by for the particle size of the range of 50-100nm being the silica sol particle which said inorganic ultrafine particle has 10% or more, and the content of the silica sol particle in a low refractive-index constituent coat being 40 - 80% - 3 any 1 terms.

[Claim 5] An acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-4 to which said acrylic compound is characterized by average molecular weight being 200-1000 with the acrylic monomer and its denaturation object of three or more organic functions.

[Claim 6] said organic silicon compound General formula (B) Acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-5 which are the acryloyl radical content silicon compounds expressed with $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ (R: -- an alkyl group and x -- the number of permutations of $0 < x < 4$, and n -- the integer of $n < 5$), and are characterized by a silica sol particle coming to be embellished beforehand.

[Claim 7] An acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-6 characterized by embellishing the front face of a silica sol particle with the ratio into which said acryloyl radical content silicon compound fills the range of $1 / 0.04 - 1/0.25$ (it is about [90/10-60/40wt%] by weight conversion) with the mole ratio of a silica sol particle / acryloyl radical content silicon compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About an acid-resisting layered product, coating of this invention is carried out to transparence base materials, such as glass and plastics, etc., and it relates to the acid-resisting layered product in which optical multilayers were formed.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the approach of forming a thin film in base materials, such as glass and plastics, for inorganic oxides, such as titanium oxide and silicon oxide, by dry coating, such as vacuum deposition or a sputter, and forming the optical multilayers by optical interference of an antireflection film etc. is learned. However, in such a dry coating process, it has the technical problem that equipment is expensive, a membrane formation rate is slow, and productivity is not high etc. On the other hand, the approach of carrying out coating to a base material by using a metal alkoxide etc. as a start constituent, and forming optical multilayers is learned, and, on the other hand, the approach using the organic silicon compound which transposed a part of silicon system alkoxide or silicon alkoxide to other organic substituents, such as an epoxy group and an alkyl group, the so-called silane coupling agent, etc. is proposed as a low refractive-index ingredient, using alkoxides, such as Ti and Zr, as a high refractive-index ingredient. However, in these paint films, since an elevated temperature and long duration were needed for a heating polymerization, the problem was in productivity. Moreover, although a certain amount of low refractive index could be obtained, physical reinforcement, such as a degree of hardness, and abrasion-proof nature, adhesion with a base material, was insufficient, and since optical multilayers were used for the outermost layer, they had the fault that practical use could not be borne.

[0003] [0004] as which the composite material of the silica sol and the reactant organic silicon compounds (dimethyl silicone which has a reaction radical at a silane coupling agent or the end) which used the silicon alkoxide as starting material etc. is proposed as it is shown by JP,9-220791,A etc. in order to improve these for example

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although these silicon oxide (SiO₂) system bipolar membrane constituents and the organic silicon compound which heating takes long duration to if it is going to acquire desired physical properties, and contains polymerization nature partial saturation radicals, such as an acryloyl radical, are indicated, the acryloyl radical of all is the compound of monofunctional [of one piece or two pieces], or two functionality, and even if it carries out an optical (an electron ray (EB) is included) polymerization, high crosslinking density is not obtained. If it is going to raise physical reinforcement, such as a degree of hardness and abrasion-proof nature, into the above-mentioned bipolar membrane component, components other than a silica component and a metaphor need to compound an acrylic compound, and need to make an acrylic component ratio high. When it does so, the volume ratio of the silica component which uses as a start constituent alkoxides, such as a silicon system which determines an optical property, decreases, and it has the fault that low refractive-index-ization cannot be achieved. From the former, the constituent with which the reduction in the refractive index of optical multilayers and physical characteristics, such as a degree of hardness, and abrasion-proof nature, adhesion with a base material, are compatible is not found out.

[0005] This invention was made in view of the above-mentioned technical problem, and has a low refractive index, and is excellent also in physical reinforcement, such as a degree of hardness, and abrasion-proof nature, adhesion with a base material, is cheap and aims at offering the acid-resisting layered product excellent in productivity.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned technical problem, invention according to claim 1 In the acid-resisting layered product by which the low refractive-index constituent coat which has nano porous structure was formed at least in one side of base materials, such as glass and plastics Hayes of said low refractive-index constituent coat is 1% or less, the ten-point average of roughness height Rz in the minute field of 5 micrometer around is 100nm or less, and arithmetic mean granularity Ra It is the acid-resisting layered product characterized by being 2-10nm.

[0007] Invention according to claim 2 is characterized by said low refractive-index constituent coat using as a principal component the inorganic ultrafine particle whose mean diameter is 5-100nm, and the acrylic compound which has at least three or more pieces for the unsaturated bond in which polymerizations, such as a vinyl group, an acryloyl radical, and a methacryloyl radical, are possible in a molecule in an acid-resisting layered product according to claim 1.

[0008] Invention according to claim 3 is set to an acid-resisting layered product according to claim 1. Said low refractive-index constituent coat further for the component of said low refractive-index constituent coat according to claim 2 A general formula (A) R'^x Si(OR)^{4-x} (R: -- an alkyl group and an R':end -- a vinyl group --) The functional group which has the unsaturated bond in which polymerizations, such as an acryloyl radical and a methacryloyl radical, are possible, and x are characterized by coming to contain the organic silicon compound expressed with the number of permutations of 0 < x < 4, and its hydrolyzate.

[0009] In an acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-3, the particle size of the range of 50-100nm is the silica sol particle which said inorganic ultrafine particle has 10% or more, and invention according to claim 4 is characterized by the content of the silica sol particle in a low refractive-index constituent coat being 40 - 80%.

[0010] In an acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-4, said acrylic compound is the acrylic monomer and

its denaturation object of three or more organic functions, and invention according to claim 5 is characterized by average molecular weight being 200-1000.

[0011] In an acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-5, the organic silicon compound which forms said low refractive-index constituent invention according to claim 6 General formula (B) it is the acryloyl radical content silicon compound expressed with $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH})_n-\text{Si}(\text{OR})_4$ (R: -- an alkyl group and x -- the number of permutations of $0 < x < 4$, and n -- the integer of $n < 5$), and is characterized by a silica sol particle coming to be embellished beforehand.

[0012] Invention according to claim 7 is the ratio into which said acryloyl radical content silicon compound fills the range of $1 / 0.04 - 1 / 0.25$ (it is about [90/10-60/40wt%] by weight conversion) with the mole ratio of a silica sol particle / acryloyl radical content silicon compound in an acid-resisting layered product given in any 1 term of claims 1-6, and is characterized by embellishing the front face of a silica sol particle.

[0013] According to <operation> this invention, the surface roughness of the low refractive-index constituent coat which consists of a non-subtlety particle and a binder by measurement by the atomic force microscope The ten-point average of roughness height Rz in the minute field of 5 micrometer around is 100nm or less, and arithmetic mean granularity Ra Transparency has been held, without being influenced of light scattering by forming so that it may be set to 2-10nm (value with low Hayes). The low refractive-index layer of the nano porous structure of having the irregularity of detailed nano order for a front face can be formed, by forming the nano porous structure of having the irregularity of nano order, into a coat, a vent is incorporated and an apparent refractive index is reduced.

[0014] As a low refractive-index constituent, the polyfunctional acrylic compound which has two or more unsaturated bonds in which polymerizations, such as a vinyl group, an acryloyl radical, and a methacryloyl radical, are possible at a silica sol particle and the end by considering as a principal component It is what is hardened after paint film formation according to bridge formation according by ultraviolet rays (UV) or electron ray (EB) exposure to photopolymerization of the unsaturated bond radical in which polymerizations, such as an acryloyl radical in a paint film, are possible. Moderate nano porous structure can be formed by controlling the ratio of the polyfunctional acrylic compound which is the particle diameter and binder of a silica sol in a constituent. Although the constituent itself functions as a low refractive-index component, with the own refractive index (about 1.45 refractive index of a silica, refractive index of an acrylic component about 1.50) of an ingredient, low refractive-index-ization (1.40 or less) which cannot reach can be achieved according to nano porous structure.

[0015] Moreover, a refractive index will become high, although reinforcement will improve if physical strength, such as a degree of hardness and abrasion-proof nature, is usually determined by the amounts of installation, such as an acrylic radical, these acrylic radical components usually have a little high refractive index compared with a silica component etc. and an acrylic component increases. The low refractive-index constituent of this invention is using a specific polyfunctional acrylic compound, and makes reinforcement discover also in the small amount of binders. inside -- **** for polyfunctional acrylic monomers of three or more organic functions, such as dipentaerythritol hexa acrylate (DPHA) instead of the prepolymer with big molecular weight as an acrylic compound, -- by things, it is more homogeneous and the high hybrid film of crosslinking density can be formed. Furthermore, the crosslinking density of a coat can be raised more by compound-ization (formation of particle qualification) by the organic silicon compound containing an acryloyl radical. since uniform hybrid construction is presented with the molecular level -- low refractive indexes, such as a silica sol, -- even if a degassed volume ratio is large and is presenting nano porous structure, sufficient reinforcement can be demonstrated, a degree of hardness is high and it excels also in abrasion-proof nature, and the fault of an acid-resisting layered product which consists of the conventional low refractive-index constituent can be improved sharply, and an acid-resisting layered product compatible [the reduction in a refractive index and high intensity-ization] is offered.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of 1 operation of this invention is explained to a detail. In the acid-resisting layered product by which the low refractive-index constituent coat which has nano porous structure was formed at least in one side of base materials, such as glass and plastics, Hayes of said low refractive-index constituent coat is 1% or less, the ten-point average of roughness height Rz in the minute field of 5 micrometer around is 100nm or less, and arithmetic mean granularity Ra the acid-resisting layered product of this invention It is characterized by being 2-10nm.

[0017] Arithmetic mean granularity Ra of the surface roughness in this invention, the ten-point average of roughness height Rz, and its count applied to the definition of JIS-B0601 correspondingly. It is the thing of the surface roughness in the minute field and minute scale which are measured by an atomic force microscope etc. Since the acid-resisting layered product in this invention is an acid-resisting layer using the optical interference of a visible region, it is the film which the thickness of the coat by which a laminating is carried out about is 100nm - about 200nm, and continued. Since it is necessary to be the surface roughness which is extent out of which the effect of light scattering does not come, a concavo-convex difference is too large, or the increment in Hayes of a coat and a strong fall will be caused if uneven frequency is too high, the range whose Rz is 100nm or less and whose Ra is 2-10nm is suitable.

[0018] The inorganic ultrafine particle whose mean particle diameter of the acid-resisting layered product of this invention said low refractive-index constituent coat is 5-100nm, The acrylic compound which has at least three or more pieces for the unsaturated bond in which polymerizations, such as a vinyl group, an acryloyl radical, and a methacryloyl radical, are possible in a molecule is used as a principal component. The particle size of the range of 50-100nm is the silica sol particle which said inorganic ultrafine particle has 10% or more, and it is characterized by the content of the silica sol particle in a low refractive-index constituent coat being 40 - 80%. A low refractive-index constituent consists of a non-subtlety particle and a binder, and low refractive-index particles, such as fluorides, such as MgF_2 , and oxidization silicon, are illustrated as a non-subtlety particle, and melamine resin, urethane resin, etc. are illustrated as a binder. However, in order to usually be used, equipping the outermost layer of displays, such as a LCD display, to need reinforcement, such as abrasion-proof nature, and for the acid-resisting layered product of this invention to solve these, a specific low refractive-index constituent is needed.

[0019] As a silica sol particle used in this invention The silica particle of the particle diameter whose mean particle diameter is 5-100nm is what was distributed in the solvent. Remove alkali from silicic-acid alkali, such as silicic-acid NATORIMU, by the ion exchange etc., or Although it is the silica sol obtained by the approach which has neutralized enough and is carried out from an acid and aquosity or especially the organic solvent system silica sol by which the organic solvent permutation was carried out is

not limited, either, the thing of compatibility with an acrylic monomer, the coating fitness to a plastic base material, etc. to an organic solvent system is desirable. Manufacture is difficult and 5nm or less of transparency is spoiled by 100nm or more for dispersion of light. in order to consider as nano porous structure -- the ratio of a particle and a binder -- important -- all the silica particle components in the low refractive-index constituent coat of this invention -- 30 - 80wt% -- further -- suitable -- 40 - 70wt% -- containing -- ** -- are desirable, and a desired refractive index is hard to be obtained and it becomes impossible to discover reinforcement sufficient at 80% or more less than [30wt%] the large particle diameter component whose particle size is 50-100nm especially -- more than 10wt% -- further -- suitable -- more than 20wt% -- it can consider as the optimal nano porous structure by containing, and there is little effectiveness less than [10wt%].

[0020] As a polyfunctional acrylic compound used by this invention, into the molecule, it has at least three or more thing unsaturated bonds in which a polymerization is possible, such as a vinyl group, an acryloyl radical, and a METAKURU roil radical, and acrylic monomers, such as dipentaerythritol hexaacrylate (DPHA), the denaturation object of these monomers, a derivative, etc. can be used. Especially, with polyfunctional acrylic monomers, such as a prepolymer which is reaction generation with DPHA, a pentaerythritol thoria chestnut rate (PETA) or PETA, and diisocyanate, such as hexamethylene di-isocyanate (HDI), the denaturation object of those, etc., if it is the thing of average molecular weight 200-1000, compatibility with a silica sol is also good, and a homogeneous and transparent hybrid coat with high crosslinking density can be formed, without carrying out phase separation at the time of coat formation.

[0021] furthermore, the acid-resisting layered product of this invention -- setting -- the component of the above-mentioned low refractive-index constituent coat -- general formula (A) $R'X$ It is characterized by coming to contain the organic silicon compound expressed with $Si(OR)_4-X$ (R: -- an alkyl group, the functional group which has at the R':end the unsaturated bond in which polymerizations, such as a vinyl group, an acryloyl radical, and a methacryloyl radical, are possible, and x -- the number of permutations of $0 < x < 4$), and its hydrolyzate. As an acryloyl radical content organic silicon compound, vinyl trimethoxytitanium, meta-KURIROKISHI triisopropoxy titanate, methacryloxypropyl triisopropoxy zirconate, etc. are illustrated. especially, it is represented by trimethoxysilane (3-acryloxypropyl) etc. General formula (B) The acryloyl machine ** silicon compound expressed with $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ (R: -- an alkyl group and x -- the number of permutations of $0 < x < 4$ and n -- the integer of $n < 5$) is suitable. These organic metal silicon compounds can also use what it is making organic-acid catalysts, such as p-toluenesulfonic acid, contain, a hydrolysis reaction may be carried out to it being also at the moisture in atmospheric air after coating, and coat formation may be carried out into a constituent, and water (the catalyst of a hydrochloric acid etc. is included) was added [what] beforehand, and carried out the hydrolysis reaction. It can use without [special] carrying out separation purification without the hydrolyzate of an organic silicon compound being able to obtain a stable constituent by supposing that partial hydrolysis is carried out with the water of the amount of $1/8 - 7/8$ of the amount of water required for making all the alkoxyl groups of the organic silicon compound hydrolyze, and leaving excessive water in that case.

[0022] adjustment of the hydrolyzate of the above-mentioned organic silicon compound controlling the side reaction of an acrylic compound and excessive water, or controlling the rate of hydrolysis of a silicon compound, controlling growth of a silicon compound polymer or raising compatibility -- it is -- phase separation -- controlling -- homogeneous -- molecule crosslinking density -- high -- the hybrid film of a molecular level -- ***** -- it is -- it is **. Although the combination of these hybrid system constituents is generally well-known The compatibility of the inorganic network of a coat constituent whose constituent of this invention is not a mere combination but a matrix, and an inorganic filler, By the ingredient system from which a coat with the high adhesion of a better distributed condition, a filler, and a matrix is obtained rather than compatibility is high and only distributes in organic resin It is that from which effectiveness higher than the usual addition effectiveness is acquired. Especially in the case of addition of these acryloyl radical content silicon compounds If the mixed reaction of the organic silicon compound of a silica sol particle and the above-mentioned general formula (A) is carried out by another system and a particle front face is made to embellish beforehand Even if it decreases the amount of the acrylic compound used as a binder component, effectiveness -- sufficient reinforcement can be obtained -- becomes large and nano porous structure is suitable for the constituent of the acid-resisting layered product of this invention.

[0023] The qualification approach on the above-mentioned front face of a particle mixes both under existence of a hydrochloric acid and an organic acid, without being processed easily and carrying out separation purification specially by making the alkoxide radical of an organic metal, and the OH radical on the front face of a particle react, can add other components as they are, and can adjust a coating constituent. Especially, in case particle qualification of the acryloyl radical content silicon compound is carried out, it is good, and making it react under sulfonic-acid catalysts, such as p-toluenesulfonic acid, in organic solvents, such as alcohol and a ketone system, can prevent mixing of the water to the inside of a solvent, and qualification effectiveness is suitable for it.

[0024] Furthermore, nano porous structure and reinforcement are compatible because the mole ratio of a silica sol particle / acryloyl radical content silicon compound sets the ratio of a silica sol particle and an acryloyl radical content silicon compound to $1/0.04 - 1/0.25$ (it is about [90/10-60/40wt%] by weight conversion), and it is suitable. The nano porous structure in this invention means an opening detailed like it is not influenced by light of dispersion, and that by which the gestalt of an opening was closed, and especially the opened thing are not limited, either. Although the above-mentioned opening has a certain magnitude physically, it is an indeterminate form in many cases, and it is not guessed minutely and often a direct view with an electron microscope. In that case, when the refractive index was measured by optical technique, nano porous structure was presumed by the phenomenon of deviating from the additive property in a multicomponent system being observed. For example, when the acrylic binder of the silica particle of a refractive index 1.45 and a refractive index 1.52 is used, with mixture (50/50vol%), coming among 1.47-1.49 which are an in-between refractive index mostly is usually observed. In the case of nano porous structure like this invention, it becomes smaller than this, and the phenomenon in which an appearance refractive index deviates from additive property greatly or less with 1.35 depending on 1.45 or less and particle size is seen. These phenomena are what is guessed since the apparent refractive index fell because the coat is presenting nano porous structure, i.e., a detailed opening exists. By measuring the refractive index of the constituent into which the binder ratio was changed by this refractometry technique, the low refractive-index constituent of this invention It is what was defined having presented nano porous structure, and is limited [distribution / (for example, it has inclination structure in the direction of a front face) / especially / the gestalt of porous structure, nor / neither / of the direction of thickness of the constituent coat].

[0025] If a radical polymerization initiator is added in case hardening by UV irradiation is performed, it is suitable, and it is benzoin ether system initiators, such as benzoin methyl ether, an acetophenone, and 2 and 1. - It is not limited [initiators / especially /, such as acetophenone system initiators, such as hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, and a benzophenone, / benzophenone system].

[0026] It can add to a coating constituent combining some of each components mentioned above, and well-known additives, such as a dispersant, a stabilizing agent, a viscosity controlling agent, and a coloring agent, can be further added in the range which does not spoil physical properties.

[0027] Moreover, since the acid-resisting layered product of this invention is installed in the outermost layer, the so-called antifouling property, such as the ***** of dirt, such as surface dirt prevention and a fingerprint, is required. In that case, the so-called stain proofing agents, such as a fluorine system additive and a silicone system additive, can be added. Especially, since a fluorine content acrylic compound or a fluorine content silane coupling agent has a coat component and reactivity, it is suitable.

[0028] Well-known means, such as the dipping method and the roll coating method which are usually used, screen printing, and a spray method, are conventionally used for the method of application of a coating constituent. In accordance with the optical design of the purpose, selection adjustment of the thickness of a coat can be suitably carried out with the concentration and the amount of coating of liquid.

[0029] It is limited [plastic film / neither / glass nor], and especially the low refractive-index constituent of this invention can carry out a laminating to various rebound ace court agents, a high refractive-index ingredient, a low refractive-index ingredient, and the ceramic vacuum evaporation film if needed further, and can also change and carry out the laminating of the presentation ratio if needed.

[0030]

[Example] A concrete example is given and the acid-resisting layered product of this invention is explained.

[0031] By the solid content of each component of the coating constituent in which it was shown below, having used as the base material the triacetyl cellulose (TAC) film of 80-micrometer thickness which prepared UV hardening resin rebound ace court (HC) layer (5 micrometers) in the <example 1> front face It combined and prepared so that it might become the rate of the B component 60 weight section and the D component 40 weight section, and the acetophenone system initiator was added 2% to the polymerization component as an initiator of ultraviolet-rays (UV) hardening, and the coating constituent was created. Applied the coating constituent by the bar coating machine, and carried out 100 degree-C-1min desiccation with the dryer, irradiate the ultraviolet rays of 1000 mJ/cm² with a high pressure mercury vapor lamp, and it was made to harden, concentration adjustment was carried out suitably, the low refractive-index coat was formed so that optical thickness (nd= refractive-index n* thickness d (nm)) might be set to nd=550 / 4nm, and the specimen for a trial was obtained. And the specimen was evaluated based on the evaluation test method shown below, and the result was shown in Table 1.

[0032] As a <example 2> coating constituent, it combined and prepared so that it might become the rate of the A component 30 weight section, the B component 30 weight section, and the D component 40 weight section, and the specimen for a trial was obtained like the example 1 except having formed the low refractive-index coat of a coating constituent. And the specimen was evaluated like the example 1 and the result was shown in Table 1.

[0033] As a <example 3> coating constituent, it combined and prepared so that it might become the rate of the C component 80 weight section and the D component 20 weight section, and the specimen for a trial was obtained like the example 1 except having formed the low refractive-index coat of a coating constituent. And the specimen was evaluated like the example 1 and the result was shown in Table 1.

[0034] As a <example 1 of comparison> coating constituent, it combined and prepared so that it might become the rate of the A component 70 weight section and the D component 30 weight section, and the specimen for a trial was obtained like the example 1 except having formed the low refractive-index coat of a coating constituent. And the specimen was evaluated like the example 1 and the result was shown in Table 1.

[0035] As a <example 2 of comparison> coating constituent, it combined and prepared so that it might become the rate of the D component 40 weight section and the E component 60 weight section, and the specimen for a trial was obtained like the example 1 except having formed the low refractive-index coat of a coating constituent. And the specimen was evaluated like the example 1 and the result was shown in Table 1.

[0036] <Each component of a coating constituent> A silica sol / MEK solvent with a mean particle diameter of 10-15nm (A component) 1/0.08 (it is about 80/20 at a weight ratio) (3-acryloxypropyl) trimethoxysilane is mixed by the mole ratio to a silica sol with a mean particle diameter [a silica sol / MEK solvent (C component) mean particle diameter / 50-70nm] of with a mean particle diameter of 50-70nm. (B component) The compound sol which added p-toluenesulfonic acid 1% by the weight ratio to the acrylic silane, stirs for 3 hours, was made to react at a room temperature as a catalyst, and was made to embellish.

(D component) MEK diluted solution of DPHA.

(E component) A silica sol / MEK solvent with a mean particle diameter of 150nm [0037] It measured on 5 micrometer all sides of scanning zones using the <evaluation test-method> (1) surface-roughness atomic force microscope AFM (SPI13700: product made from the SEIKO electron).

(2) The reflection factor in 550nm was measured by the incident angle 5 with the optical property reflection factor spectrophotometer.

(3) Hayes was measured according to optical characteristic test approach JIS-K7105 of Hayes plastics.

(4) The number of survival of a paint film estimated according to the cross-cut adherence test approach of adhesion coating General Test Procedures JIS-K5400.

(5) The abrasion of a paint film estimated according to the pencil scratch value test method of pencil degree-of-hardness coating General Test Procedures JIS-K5400.

(6) -proof -- by abrasion trial steel wool #0000, the appearance of the blemish according a five round trip abrasion trial to operation and viewing was inspected by the load of 250 g/cm². evaluation -- blemish-less O -- they could be four steps of O with a blemish, ** which gets damaged considerably, and x which gets damaged remarkably lightly.

[0038]

[Table 1]

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
各成分比 (重量部)	A	—	30	—	70
	B	60	30	—	—
	C	—	—	80	—
	D	40	40	20	30
	E	—	—	—	60
表面粗さ R _z (nm)	70	30	60	10	95
R _a (nm)	7	4	5	1	12
反射率 (%)	1.2	1.5	1.5	2.9	1.3
ヘイズ (%)	0.7	0.4	0.5	0.3	4.5
密着性	100	100	100	100	90
鉛筆硬度	2H	3H	3H	H	H
耐擦傷性	○	◎	◎	△	×

[0039] it is shown in Table 1 -- as -- examples 1-3 -- a reflection factor -- 1.5% or less -- low -- in addition -- and although excelled also in sides on the strength, such as adhesion, a degree of hardness, and abrasion-proof nature, by the system only using what has the small mean particle diameter of the silica sol of the example 1 of a comparison, surface roughness R_a is as smooth as 1nm, and low refractive-index-ization cannot be achieved, without a refractive index becoming low with 1.46. Moreover, by the system using what has the big mean particle diameter of the silica sol of the example 2 of a comparison, surface roughness also became large, and although the reflection factor was low, Hayes also became 4.5% and the coat which bloomed cloudy white. Moreover, it turns out that abrasion-proof nature is inferior.

[0040]

[Effect of the Invention] As stated above, the acid-resisting layered product of this invention The low refractive-index constituent which consists of a silica sol particle, an acrylic radical content silicon compound, and a polyfunctional acrylic monomer By applying to a base material, forming the low refractive-index constituent coat which controlled the surface roughness of a nano-scale, and considering as the coat which presented the hybrid construction of the molecular level of inorganic and an organic compound It became possible to offer the acid-resisting layered product which combines an optical property called the low refractive index by nano porous structure, and physical characteristics, such as a degree of hardness and abrasion-proof nature. Therefore, the acid-resisting layered product of this invention is formed in the outermost layer of a base material as antireflection films, such as a display, and can fully be equal also to a harsh environment or handling.

[0041] Moreover, as compared with the approach of forming a thin film and forming an antireflection film by dry coating, such as the conventional vacuum deposition or a spatter, the equipment cost of the acid-resisting layered product of this invention is also comparatively cheap, the productivity of a membrane formation (coating) rate is also high at 10 or more times, and it is easy to manufacture.

[0042] Furthermore, in order that the low refractive-index constituent which forms a coat may harden by optical exposure etc., the coating in low temperature is possible for the acid-resisting layered product of this invention, and since it can create by rolling-up coating, such as a film, it does so cheaply the effectiveness that it can mass-produce.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-79600
(P2002-79600A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーエコート* (参考)	
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3	2 K 0 0 9
27/30		27/30	A	4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C E R	C 0 8 J 7/04	C E R Z	4 F 1 0 0
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02		4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-268173(P2000-268173)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 大久保 透

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 大畑 浩一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止積層体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低屈折率を有し、かつ硬度や耐擦傷性、基材との密着性などの物理的強度にも優れ、安価で、生産性に優れた反射防止積層体を提供することを目的とする。

【解決手段】ガラス、プラスチックなどの基材の少なくとも片面に、ナノポーラス構造を有する低屈折率組成物被膜が形成された反射防止積層体において、前記低屈折率組成物被膜のヘイズが1%以下であり、かつ5 μ m四方の微小領域における10点平均粗さR_zが100nm以下でかつ算術平均粗さR_aが2~10nmであることを特徴とする反射防止積層体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス、プラスチックなどの基材の少なくとも片面に、ナノポーラス構造を有する低屈折率組成物被膜が形成された反射防止積層体において、前記低屈折率組成物被膜のヘイズが1%以下であり、かつ5 μ m四方の微小領域における10点平均粗さR_zが100nm以下でかつ算術平均粗さR_aが2~10nmであることを特徴とする反射防止積層体。

【請求項2】前記低屈折率組成物被膜が、平均粒径が5~100nmの無機超微粒子と、分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の反射防止積層体。

【請求項3】前記低屈折率組成物被膜が、請求項2記載の前記低屈折率組成物被膜の成分に、さらに



(R:アルキル基、xは0<x<4の置換数、nはn<5の整数)で表されるアクリロイル基含有ケイ素化合物であって、シリカゾル粒子にあらかじめ修飾されてなることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の反射防止積層体。

【請求項7】前記アクリロイル基含有ケイ素化合物が、シリカゾル粒子/アクリロイル基含有ケイ素化合物のモル比で1/0.04~1/0.25(重量換算で90/10~60/40wt%相当)の範囲を満たす比率で、シリカゾル粒子の表面を修飾していることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の反射防止積層体。

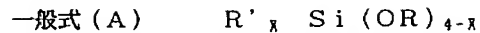
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止積層体に関するもので、ガラスやプラスチックなどの透明基材などに塗工して、光学多層膜が形成された反射防止積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ガラスやプラスチックなどの基材に、酸化チタンや酸化ケイ素などの無機酸化物を蒸着法あるいはスパッタ法などのドライコーティングによって薄膜を形成して反射防止膜などの光干渉による光学多層膜を形成する方法が知られている。しかし、このようなドライコーティングプロセスでは装置が高価で、成膜速度が遅く、生産性が高くないなどの課題を有している。これに対して、金属アルコキシドなどを出発組成物として、基材に塗工して光学多層膜を形成する方法が知られており、高屈折率材料としては、TiやZrなどのアルコキシドを用い、一方、低屈折率材料としては、ケイ素系アルコキシドあるいはケイ素アルコキシドの一部をエポキシ基やアルキル基など他の有機置換基に置き換えた有機ケイ素化合物、いわゆるシランカップリング剤などを用いる方法が提案されている。しかし、これらの塗膜



(R:アルキル基、R':末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数)で表される有機ケイ素化合物、およびその加水分解物とが含まれてなることを特徴とする請求項1に記載の反射防止積層体。

【請求項4】前記無機超微粒子が、50~100nmの範囲の粒径が10%以上有するシリカゾル粒子であって、低屈折率組成物被膜中のシリカゾル粒子の含有量が40~80%であることを特徴とする請求項1~3いずれか1項に記載の反射防止積層体。

【請求項5】前記アクリル系化合物が、3官能以上のアクリルモノマーおよびその変性体で、平均分子量が200~1000であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の反射防止積層体。

【請求項6】前記有機ケイ素化合物が

では、加熱重合に高温、長時間を必要とするため生産性に問題があった。また、ある程度の低い屈折率を得ることはできるが、硬度や耐擦傷性、基材との密着性などの物理的強度が不十分であり、光学多層膜は最外層に使用されるため、実用に耐えることができないといった欠点を有していた。

【0003】これらを改善するために、例えば特開平9-220791号公報等で示されているように、ケイ素アルコキシドを出発物質としたシリカゾルと反応性有機ケイ素化合物(シランカップリング剤や末端に反応基を有するジメチルシリコンなど)との複合材料などが提案されている

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの酸化ケイ素(SiO₂)系複合膜組成物も所望の物性を得ようとするに加熱に長時間を要するもので、アクリロイル基などの重合性不飽和基を含有する有機ケイ素化合物も記載されているが、いずれもアクリロイル基が1個乃至は2個の単官能あるいは2官能性の化合物であり、光(電子線(EB)も含む)重合しても高い架橋密度が得られない。硬度や耐擦傷性などの物理的強度を向上させようすると、上記複合膜成分中にシリカ成分以外の成分、例えばアクリル系化合物を複合し、アクリル成分比率を高くする必要がある。そうすると、光学特性を決定するケイ素系などのアルコキシドを出発組成物とするシリカ成分の体積比が減少して、低屈折率化をはかることができないという欠点を有する。従来から、光学多層膜の低屈折率化と、硬度や耐擦傷性、基材との密着性などの物理的特性とが両立できる組成物は見出されていない。

【0005】本発明は、上記課題に鑑みてなされたもので、低屈折率を有し、かつ硬度や耐擦傷性、基材との密着性などの物理的強度にも優れ、安価で、生産性に優れ

た反射防止積層体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、請求項1記載の発明は、ガラス、プラスチックなどの基材の少なくとも片面に、ナノポーラス構造を有する低屈折率組成物被膜が形成された反射防止積層体において、前記低屈折率組成物被膜のヘイズが1%以下であり、かつ5 μ m四方の微小領域における10点平均粗さRzが100nm以下でかつ算術平均粗さRaが2~10nmであることを特徴とする反射防止積層体である。

【0007】請求項2記載の発明は、請求項1に記載の反射防止積層体において、前記低屈折率組成物被膜が、平均粒径が5~100nmの無機超微粒子と、分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とすることを特徴とする。

【0008】請求項3記載の発明は、請求項1に記載の反射防止積層体において、前記低屈折率組成物被膜が、請求項2記載の前記低屈折率組成物被膜の成分に、さら

一般式(B) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH})_n-\text{Si}(\text{OR})_4$

(R:アルキル基、xは0<x<4の置換数、nはn<5の整数)で表されるアクリロイル基含有ケイ素化合物であって、シリカゾル粒子にあらかじめ修飾されてなることを特徴とする。

【0012】請求項7記載の発明は、請求項1~6のいずれか1項に記載の反射防止積層体において、前記アクリロイル基含有ケイ素化合物が、シリカゾル粒子/アクリロイル基含有ケイ素化合物のモル比で1/0.04~1/0.25(重量換算で90/10~60/40wt%相当)の範囲を満たす比率で、シリカゾル粒子の表面を修飾していることを特徴とする。

【0013】<作用>本発明によれば、無機微粒子とバインダーとからなる低屈折率組成物被膜の表面粗さが、原子間力顕微鏡による測定で、5 μ m四方の微小領域における10点平均粗さRzが100nm以下でかつ算術平均粗さRaが2~10nmになるように形成することで光散乱の影響を受けずに、透明性を保持した(ヘイズが低い値の)まま、表面を微細なナノオーダーの凹凸を有するナノポーラス構造の低屈折率層を形成することができるものであり、ナノオーダーの凹凸を有するナノポーラス構造を形成することで、被膜中に空気孔を取り込み、見掛けの屈折率を低下させるものである。

【0014】低屈折率組成物として、シリカゾル粒子と末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を複数個有する多官能アクリル化合物を主成分とすることで、塗膜形成後に紫外線(UV)あるいは電子線(EB)照射により塗膜中のアクリロイル基などの重合可能な不飽和結合基の光重合による架橋により硬化するものであり、組成物中のシリカ

に一般式(A) $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ (R:アルキル基、R':末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数)で表される有機ケイ素化合物、およびその加水分解物とが含まれてなることを特徴とする。

【0009】請求項4記載の発明は、請求項1~3のいずれか1項に記載の反射防止積層体において、前記無機超微粒子が、50~100nmの範囲の粒径が10%以上を有するシリカゾル粒子であって、低屈折率組成物被膜中のシリカゾル粒子の含有量が40~80%であることを特徴とする。

【0010】請求項5記載の発明は、請求項1~4のいずれか1項に記載の反射防止積層体において、前記アクリル系化合物が、3官能以上のアクリルモノマーおよびその変性体で、平均分子量が200~1000であることを特徴とする。

【0011】請求項6記載の発明は、請求項1~5のいずれか1項に記載の反射防止積層体において、前記低屈折率組成物を形成する有機ケイ素化合物が、

ゾルの粒子径およびバインダーである多官能アクリル化合物の比率を制御することで、適度のナノポーラス構造を形成することができる。組成物自身が低屈折率成分として機能するものではあるが、ナノポーラス構造により、材料自身の屈折率(シリカの屈折率1.45程度、アクリル成分の屈折率1.50程度)では到達できない低屈折率化(1.40以下)をはかることができるものである。

【0015】また、硬度、耐擦傷性等の物理的強さは、通常、アクリル基などの導入量によって決定されるものであり、これらのアクリル基成分は、通常、シリカ成分などに比べると屈折率がやや高く、アクリル成分が増加すると強度は向上するが、屈折率が高くなってしまう。本発明の低屈折率組成物は、特定の多官能アクリル化合物を用いることで、少ないバインダー量でも強度を発現させるものである。なかでも、アクリル化合物として、分子量が大きなプレポリマーではなく、ジペンタエリストールヘキサアクリレート(DPHA)などの3官能以上の多官能アクリルモノマーを用いることで、より均質で架橋密度の高いハイブリッド膜を形成することができる。さらに、アクリロイル基を含有した有機ケイ素化合物による複合化(粒子修飾化)で、より被膜の架橋密度を向上させることができる。分子レベルで均一なハイブリッド構造を呈しているため、シリカゾルなどの低屈折率化成分の体積比が大きく、ナノポーラス構造を呈しているにもかかわらず十分な強度を発揮できるもので、硬度が高く、耐擦傷性にも優れ、従来の低屈折率組成物からなる反射防止積層体の欠点を大幅に改善することができ、低屈折率化と高強度化の両立可能な反射防止積層体を提供するも

のである。

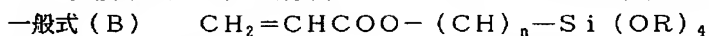
【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明の反射防止積層体は、ガラス、プラスチックなどの基材の少なくとも片面に、ナノポーラス構造を有する低屈折率組成物被膜が形成された反射防止積層体において、前記低屈折率組成物被膜のヘイズが1%以下であり、かつ5 μ m四方の微小領域における10点平均粗さRzが100nm以下でかつ算術平均粗さRaが2~10nmであることを特徴とするものである。

【0017】本発明における表面粗さの算術平均粗さRaおよび10点平均粗さRzおよびその計算はJIS-B0601の定義に準じた。原子間力顕微鏡などによって測定される微小領域、微小スケールにおける表面粗さのことである。本発明における反射防止積層体は、可視領域の光学干渉を利用した反射防止層であるため、おおよそ積層される被膜の膜厚が100nm~200nm程度であり、連続した膜で、光散乱の影響がでない程度の表面粗さである必要があり、凹凸の差が大き過ぎたり、凸凹の頻度が高過ぎると被膜のヘイズの増加および強度の低下を引き起こすので、Rzが100nm以下で、かつRaが2~10nmの範囲が好適である。

【0018】本発明の反射防止積層体は、前記低屈折率組成物被膜が、平均粒径が5~100nmの無機超微粒子と、分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とし、前記無機超微粒子が、50~100nmの範囲の粒径が10%以上を有するシリカゾル粒子であって、低屈折率組成物被膜中のシリカゾル粒子の含有量が40~80%であることを特徴とする。低屈折率組成物は、無機微粒子とバインダーとからなるもので、無機微粒子としては、MgF₂などのフッ化物、酸化珪素などの低屈折率粒子が例示され、またバインダーとしては、メラミン樹脂、ウレタン樹脂などが例示される。しかし、本発明の反射防止積層体は、通常LCDディスプレイなどの表示装置の最外層に装着され、使用されるもので、耐擦傷性などの強度が必要とされるものでこれらを解決するためには特定の低屈折率組成物が必要となる。

【0019】本発明において用いられるシリカゾル粒子としては、平均粒径が5~100nmの粒子径のシリカ粒子が溶媒中に分散されたもので、ケイ酸ナトリウムなどのケイ酸アルカリからイオン交換等でアルカリを除去し

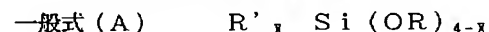


(R: アルキル基、xは0<x<4の置換数、nはn<5の整数)で表されるアクリロイル基含ケイ素化合物が好適である。これらの有機金属ケイ素化合物は組成物中にp-トルエンスルホン酸などの有機酸触媒を含有させることで、塗工後に大気中の水分でもって加水分解反応

たり、酸で中和したりする方法で得られるシリカゾルであって、水性でも、有機溶剤置換された有機溶媒系シリカゾルでも特に限定されないが、アクリルモノマーとの相溶性やプラスチック基材への塗工適性などから有機溶媒系のものが望ましい。5nm以下は製造が困難であり、100nm以上では光の散乱のため透明性が損なわれる。ナノポーラス構造とするためには粒子とバインダーとの比率が重要であり、本発明の低屈折率組成物被膜中の全シリカ粒子成分が30~80wt%、さらに好適には40~70wt%含有されていることが望ましく、30wt%以下では所望の屈折率が得られにくく、80%以上では十分な強度を発現できなくなる。なかでも、粒径が50~100nmである大粒子径成分が10wt%以上、さらに好適には20wt%以上含有されることで、最適なナノポーラス構造とすることができるものであって、10wt%以下では効果が少ない。

【0020】本発明で用いられる多官能アクリル化合物としては、その分子中にビニル基、アクリロイル基やメタクリロイル基など重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上有するものであって、例えばジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)などのアクリルモノマー類と、これらのモノマーの変性体、および誘導体などが使用できる。なかでも、DPHA、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)、あるいはPETAとヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)などのジイソシアネートとの反応生成であるプレポリマーなど多官能アクリルモノマー類およびその変性体などで、平均分子量200~1000のものであれば、シリカゾルとの相溶性も良く、被膜形成時に相分離することなく、架橋密度の高い、均質で透明なハイブリッド被膜が形成できる。

【0021】さらに、本発明の反射防止積層体において、上記の低屈折率組成物被膜の成分に、



(R: アルキル基、R': 末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数)で表される有機ケイ素化合物、およびその加水分解物とが含まれてなることを特徴とする。アクリロイル基含有有機ケイ素化合物としては、ビニルトリメトキシシタン、メタクリロキシトリイソプロポキシシチナート、メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシジシロコネートなどが例示される。なかでも、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシランなどに代表される

させて被膜形成しても良いし、またあらかじめ水(塩酸などの触媒を含む)を添加し加水分解反応させたものを用いることもできる。その際に、有機ケイ素化合物の加水分解物が、その有機ケイ素化合物の全アルコキシ基を加水分解させるのに必要な水の量の1/8~7/8の

量の水で部分加水分解されたものであるとすることで安定な組成物を得ることができ、余分な水を残すことなく特別な分離精製せずに用いることができる。

【0022】上記の有機ケイ素化合物の加水分解物の調整は、アクリル化合物と余分な水との副反応を抑制したり、ケイ素化合物の加水分解率をコントロールして、ケイ素化合物ポリマーの成長を抑制したり、相溶性を高めることで、相分離を抑制し、均質で分子架橋密度が高く、分子レベルのハイブリッド膜を形成至らしめるものである。これらのハイブリッド系組成物の組み合わせは、一般に公知ではあるが、本発明の組成物は単なる組み合わせではなく、マトリックスであるコート組成物の無機のネットワークと無機フィラーとの相溶性、親和性が高く、単に有機樹脂中に分散するより、より良い分散状態、フィラーとマトリックスとの密着性が高い被膜が得られる材料系で、通常の添加効果よりも高い効果が得られるものであり、特に、これらのアクリロイル基含有ケイ素化合物の添加の際に、シリカゾル粒子と前出の一般式(A)の有機ケイ素化合物を別の系にて混合反応させ、あらかじめ粒子表面に修飾させると、バインダー成分となるアクリル化合物の量を減少しても十分な強度を得られるなどの効果が大きくナノポーラス構造が、本発明の反射防止積層体の組成物には好適である。

【0023】上記粒子表面の修飾方法は、塩酸、有機酸の存在下で両者を混合し、有機金属のアルコキシド基と粒子表面のOH基とを反応させることで容易に処理されるものであり、特別に分離精製することなく、そのまま他の成分を添加してコーティング組成物を調整することができる。なかでも、アクリロイル基含有ケイ素化合物を粒子修飾する際に、アルコールやケトン系などの有機溶媒中でp-トルエンスルホン酸などのスルホン酸触媒下で反応させるのが修飾効率が良好で溶媒中への水の混入を防止することができ好適である。

【0024】さらに、シリカゾル粒子とアクリロイル基含有ケイ素化合物との比率をシリカゾル粒子/アクリロイル基含有ケイ素化合物のモル比が $1/0.04 \sim 1/0.25$ (重量換算で $90/10 \sim 60/40 \text{ wt}\%$ 相当)とすることで、ナノポーラス構造と強度の両立することができ好適である。本発明におけるナノポーラス構造とは、光の散乱の影響を受けないほどの微細な空隙を意味するもので、空隙の形態は閉じられたもの、開かれたものでも特に限定されるものではない。上記空隙は、物理的にはある大きさを有するものであるが微細かつ不定形の場合が多く、電子顕微鏡などでは直接観察されないことも多い。その場合には光学的な手法で屈折率を測定すると、多成分系における加成性から逸脱する現象が観察されることでナノポーラス構造と推定した。例えば、屈折率1.45のシリカ粒子と屈折率1.52のアクリルバインダーを用いた場合、通常 $50/50 \text{ vol}\%$ の混合物ではほぼ中間的屈折率である1.47~1.

49の間になることが観察される。本発明のようなナノポーラス構造の場合はこれよりも小さくなり、見掛け屈折率が1.45以下、粒径によっては1.35以下と大きく加成性から逸脱する現象が見られる。これらの現象は、被膜がナノポーラス構造を呈していること、すなわち微細な空隙が存在することで見掛けの屈折率が低下したためと推測されるもので、本発明の低屈折率組成物もこの屈折率測定手法によりバインダー比率を変えた組成物の屈折率を測定することで、ナノポーラス構造を呈しているとして定義したもので、ポーラス構造の形態や、その組成物被膜の膜厚方向の分布(例えば、表面方向に傾斜構造を有するなど)など特に限定されるものではない。

【0025】UV照射による硬化を行う際には、ラジカル重合開始剤を添加すると好適であり、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル系開始剤、アセトフェノン、2,1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、などのアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系開始剤など特に限定されるものではない。

【0026】上述した各成分をいくつか組み合わせてコーティング組成物に加えることができ、さらに、物性を損なわない範囲で、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができる。

【0027】また、本発明の反射防止積層体は、最外層に設置されるため、表面の汚れ防止、指紋などの汚れの易拭き取り性などのいわゆる防汚性が要求される。その場合、フッ素系添加剤やシリコン系添加剤などいわゆる防汚剤を添加することができる。なかでも、フッ素含有アクリル化合物、あるいはフッ素含有シランカップリング剤などが被膜成分と反応性を有するため好適である。

【0028】コーティング組成物の塗布方法には、通常用いられる、ディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法など従来公知の手段が用いられる。被膜の厚さは目的の光学設計にあわせて、液の濃度や塗工量によって適宜選択調整することができる。

【0029】本発明の低屈折率組成物は、ガラスやプラスチックフィルムなど特に限定されるものではなく、さらに必要に応じて各種ハードコート剤、高屈折率材料、低屈折率材料、セラミック蒸着膜と積層することが可能で、また必要に応じて組成比を変えて積層することも可能である。

【0030】

【実施例】本発明の反射防止積層体を具体的な実施例をあげて説明する。

【0031】<実施例1>表面にUV硬化樹脂ハードコート(HC)層($5 \mu\text{m}$)を設けた $80 \mu\text{m}$ 厚のトリアセチルセルロース(TAC)フィルムを基材として、下記に示したコーティング組成物の各成分の固形分で、B

成分60重量部とD成分40重量部の割合になるように組み合わせて調液して、紫外線(UV)硬化の開始剤としてアセトフェノン系開始剤を重合成分に対して2%添加し、コーティング組成物を作成した。そのコーティング組成物をバーコーターにより塗布し、乾燥機で100℃-1min乾燥し、高圧水銀灯により1000mJ/cm²の紫外線を照射して硬化させ、光学膜厚($nd = \text{屈折率}n \times \text{膜厚}d(\text{nm})$)が $nd = 550/4\text{nm}$ になるよう適宜濃度調整をして低屈折率被膜を形成し、試験用の試験体を得た。そして、下記に示す評価試験方法に基づいて試験体を評価し、その結果を表1に示した。

【0032】<実施例2>コーティング組成物として、A成分30重量部、B成分30重量部、D成分40重量部の割合になるように組み合わせて調液して、コーティング組成物の低屈折率被膜を形成した以外は実施例1と同様にして試験用の試験体を得た。そして、実施例1と同様に試験体を評価し、その結果を表1に示した。

【0033】<実施例3>コーティング組成物として、C成分80重量部、D成分20重量部の割合になるように組み合わせて調液して、コーティング組成物の低屈折率被膜を形成した以外は実施例1と同様にして試験用の試験体を得た。そして、実施例1と同様に試験体を評価し、その結果を表1に示した。

【0034】<比較例1>コーティング組成物として、A成分70重量部、D成分30重量部の割合になるように組み合わせて調液して、コーティング組成物の低屈折率被膜を形成した以外は実施例1と同様にして試験用の試験体を得た。そして、実施例1と同様に試験体を評価し、その結果を表1に示した。

【0035】<比較例2>コーティング組成物として、D成分40重量部、E成分60重量部の割合になるように組み合わせて調液して、コーティング組成物の低屈折率被膜を形成した以外は実施例1と同様にして試験用の試験体を得た。そして、実施例1と同様に試験体を評価し、その結果を表1に示した。

【0036】<コーティング組成物の各成分>

(A成分) 平均粒径10~15nmのシリカゾル/MEK溶媒

(B成分) 平均粒径50~70nmのシリカゾル/MEK溶媒

(C成分) 平均粒径50~70nmのシリカゾルにモル比で1/0.08(重量比で約80/20)(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシランを混合し、触媒としてpトルエンスルホン酸をアクリルシランに対して重量比で1%添加し室温で3時間攪拌し反応させ修飾させた複合ゾル。

(D成分) DPHAのMEK希釈溶液。

(E成分) 平均粒径150nmのシリカゾル/MEK溶媒

【0037】<評価試験方法>

(1) 表面粗さ

原子間力顕微鏡AFM(SPI13700:セイコー電子製)を用い走査範囲5μm四方にて測定した。

(2) 光学特性反射率

分光光度計により入射角5°で550nmにおける反射率を測定した。

(3) ヘイズ

プラスチックの光学的特性試験方法JIS-K7105に準じて、ヘイズを測定した。

(4) 密着性

塗料一般試験法JIS-K5400のクロスカット密着試験方法に準じて塗膜の残存数にて評価した。

(5) 鉛筆硬度

塗料一般試験法JIS-K5400の鉛筆引っかかり値試験方法に準じて塗膜の擦り傷にて評価した。

(6) 耐擦傷試験

スチールウール#0000により、250g/cm²の荷重で往復5回擦傷試験を実施、目視による傷の外観を検査した。評価は、傷なし◎、かるく傷あり○、かなり傷つく△、著しく傷つく×の4段階とした。

【0038】

【表1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
各成分比 (重量部)	A	—	30	—	70	—
	B	60	30	—	—	—
	C	—	—	80	—	—
	D	40	40	20	30	40
	E	—	—	—	—	60
表面粗さR _z (nm)		70	30	60	10	95
R _a (nm)		7	4	5	1	12
反射率	(%)	1.2	1.5	1.5	2.9	1.3
ヘイズ	(%)	0.7	0.4	0.5	0.3	4.5
密着性		100	100	100	100	90
鉛筆硬度		2H	3H	3H	H	H
耐擦傷性		○	◎	◎	△	×

【0039】表1に示すように、実施例1～3は反射率が1.5%以下と低く、なおかつ密着性、硬度、耐擦傷性など強度面にも優れるが、比較例1のシリカゾルの平均粒径の小さいものだけを用了系では表面粗さR_aが1nmと平滑で、屈折率が1.46と低くならず低屈折率化がはかれない。また、比較例2のシリカゾルの平均粒径の大きなものを用了系では表面粗さも大きくなり、反射率は低いものの、ヘイズも4.5%と白く曇った被膜となった。また、耐擦傷性が劣っていることがわかる。

【0040】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の反射防止積層体は、シリカゾル粒子とアクリル基含有ケイ素化合物ならびに多官能アクリルモノマーからなる低屈折率組成物を、基材に塗布し、ナノスケールの表面粗さを制御した低屈折率組成物被膜を形成し、無機と有機化合物の分子レベルのハイブリッド構造を呈した被膜とすること

で、ナノポーラス構造による低屈折率という光学特性と、硬度、耐擦傷性等の物理的特性とを兼ね備えた反射防止積層体を提供することが可能となった。従って、本発明の反射防止積層体は、ディスプレイ等の反射防止膜として基材の最外層に形成され、過酷な環境や取り扱いにも十分に耐えられるものである。

【0041】また、本発明の反射防止積層体は、従来の蒸着法あるいはスパッタ法などのドライコーティングによって薄膜を形成して反射防止膜を形成する方法に比較して、装置コストも比較的安価で、成膜（塗工）速度も10倍以上で生産性も高く、製造も容易である。

【0042】さらに、本発明の反射防止積層体は、被膜を形成する低屈折率組成物が光照射等で硬化するため、低温での塗工が可能で、フィルム等の巻き取り塗工で作成することができるので安価に、大量生産できるといった効果を奏するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C09D 183/07

G02B 1/11

// C08L 101:00

識別記号

F I

C09D 183/07

C08L 101:00

G02B 1/10

(参考)

A

(8) 開2002-79600 (P2002-79600A)

Fターム(参考) 2K009 AA04 BB02 BB11 BB28 CC06
CC09 CC24 CC35 CC42 DD02
DD05 DD06
4F006 AA02 AB24 AB54 AB76 BA14
CA05 DA04
4F100 AA20B AG00A AH06B AJ06
AK01A AK25B AK52B BA02
CA30 DE01B DJ00B JA20B
JB14B JK14B JM01B JN06
JN18B JN30B YY00B
4J038 DL022 DL032 DM022 FA121
GA01 GA02 GA15 HA446
KA20 MA14 NA11 NA12 NA17
NA19 PA17 PB08 PC03 PC08